

PRODUCTION OF URETHANE RESIN

Patent number: JP59227922
Publication date: 1984-12-21
Inventor: UMAZUME RIYOUZOU; others: 02
Applicant: SANYO KASEI KOGYO KK
Classification:
- **international:** C08G18/73
- **european:**
Application number: JP19830103755.19830609
Priority number(s):

Abstract of JP59227922

PURPOSE: To produce an adhesive urethane resin which, when contacted with water, absorbs water and swells to a weight about 5-20 times as heavy as its initial weight, by reacting an NCO-terminated urethane prepolymer with a polyether triol at a specified ratio in the presence of a catalyst.

CONSTITUTION: An NCO-terminated urethane prepolymer formed from a polyether diol (a) and an aliphatic diisocyanate (b) is reacted with a polyether triol (B) at a ratio of the NCO groups of (b) to the total OH groups of (a) and (B) of 0.7-0.95 in the presence of a catalyst to form a cured product. The diisocyanate (b) is one in which each NCO group is bonded to a nonaromatic hydrocarbon atom, and its examples include 2-12C (except the carbon atoms in the NCO groups) aliphatic diisocyanates, 4-15C alicyclic diisocyanates, and 8-12C aromatic diisocyanates.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—227922

⑤ Int. Cl.³
C 08 G 18/73

識別記号

庁内整理番号
7019—4 J

④ 公開 昭和59年(1984)12月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ ウレタン樹脂の製法

京都市右京区嵯峨天童寺若宮町
20番地

① 特 願 昭58—103755

② 発 明 者 河原裕

② 出 願 昭58(1983)6月9日

京都市東山区今熊野南谷町4の
18

② 発 明 者 馬詰亮三

京都市伏見区久我森ノ宮町2—
143

① 出 願 人 三洋化成工業株式会社

京都市東山区一橋野本町11番地
の1

② 発 明 者 小森武義

明 細 書

1 発明の名称

ウレタン樹脂の製法

2 特許請求の範囲

1. ポリエーテルジオール(a)と脂肪族系ジイソシアネート(b)とのNCO末端ウレタンプレポリマー(A)、およびポリエーテルトリオール(B)を(b)のNCO基/(a)と(B)の合計OH基)比が0.7~0.95になるようにして、触媒の存在下反応させ、硬化させることを特徴とする水膨潤性粘着ウレタン樹脂(c)の製法。

2. (a)が炭素数2~12の脂肪族ジイソシアネート、炭素数4~15の脂環式ジイソシアネート、炭素数8~12の芳香脂肪族ジイソシアネートおよびこれらのジイソシアネートの変性物からなる群より選ばれるものである特許請求の範囲第1項記載の製法。

3. (a)がポリオキシエチレン/オキシプロピレン共重合系ポリエーテルジオールである特許請求の範囲第1項または第2項記載の製法。

4. (a)のオキシエチレン含量がオキシエチレンとオキシプロピレンの合計重量に基づいて40~100%

である特許請求の範囲第3項記載の製法。

5. (B)がポリオキシエチレン/オキシプロピレン共重合系ポリエーテルトリオールである特許請求の範囲第1項~第4項のいずれか記載の製法。

6. (B)のオキシエチレン含量がオキシエチレンとオキシプロピレンの合計重量に基づいて40~100%である特許請求の範囲第5項記載の製法。

7. (A)が(a)と(b)とをNCO基/OH基比が1.5~5で反応させたものである特許請求の範囲第1項~第6項のいずれか記載の製法。

3 発明の詳細な説明

本発明はウレタン樹脂の製法に関する。さらに詳しくは水に接すると水を吸収し自重の5~20倍程度に膨潤しうる水膨潤性粘着ウレタン樹脂の製法に関するものである。

水膨潤性樹脂は土木建築工事における間隙充填用止水剤、コーキング材、コーティング材、シーラント、乾式シートなどに使用されている。

このような水膨潤性樹脂として2官能のオキシプロピレン/オキシエチレン共重合系ポリエー

ルポリオールと3官能のオキシプロピレン/オキシエチレン共重合系ポリエーテルポリオールとの混合物とトリレンジイソシアネートとの末端NCO基含有プレポリマーおよび硬化剤としてのポリエーテルトリオールを当量近くで反応させたものがある。しかしこのものは水および海水での膨潤性が小さいため、間隙が大きくて大きな膨潤性が要求されるところでは使用することが困難であつた。

また耐塩基性すなわち塩基(苛性アルカリ、アンモニア、有機アミンなど)性水溶液中での耐加水分解性が悪く、塩基性の水中での長期の使用に耐えなかつた。

さらに得られる成形品には粘着性がほとんどないため、成形品を基体に適用するためには接着剤が必要であつた。

本発明者らは上記問題点の解消を目的として鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明はポリエーテルジオール(a)と脂肪族系ジイソシアネート(b)とのNCO末端ウレタンプレポリマー(A)、およびポリエーテルトリオール(B)を(c)の

スフェノールAなど)および/または活性水素2個有するアミン類(アルカノールアミンたとえばN-メチルジエタノールアミン)およびこれらの2種以上の混合物があげられる。これらのうちで好ましいものは2価アルコール類であり、とくに好ましいものはエチレングリコールおよびプロピレングリコールである。

炭素数2~4のアルキレンオキシドとしてはエチレンオキシド(EO)、プロピレンオキシド(PO)、ブチレンオキシドおよびこれらの2種以上の併用系があげられる。これらのうち好ましいものはエチレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの併用(ブロック、および/またはランダム、付加好ましくはランダム付加させる。)である。

ポリエーテルジオール(a)のオキシエチレン含量はオキシアルキレンの全重量中で好ましくは40~100%とくに好ましくは60~85%である。オキシエチレン含量が40%未満では水膨潤性が低下し、漏水しやすくなる。

NCO基)/(a)と(b)の合計OH基)比が0.7より大きくなるようにして、触媒の存在下反応させることを特徴とする水膨潤性粘着ウレタン樹脂の製法である。

ポリエーテルジオール(a)と脂肪族系ジイソシアネート(b)とのNCO末端ウレタンプレポリマー(A)において、ポリエーテルジオール(a)としては活性水素2個有する化合物に炭素数2~4のアルキレンオキシドが付加した形の化合物およびアルキレンオキシドの開環重合物(テトラヒドロフランの開環重合によるポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)などがあげられ、好ましくは前者である。

活性水素2個有する化合物に炭素数2~4のアルキレンオキシドが付加した形の化合物において、活性水素2個有する化合物としては、低分子2価アルコール類(エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、シクロヘキシレングリコールなど)、2価フェノール類(ビスフェノール類たとえばビ

なおポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコールおよび/またはポリオキシエチレン/オキシプロピレン共重合系ジオールを併用しオキシエチレン含量を上記範囲(40~100%とくに60~85%)に入るようにしてもよいが共重合系ポリエーテルジオールを使用の方が好ましい。

ポリエーテルジオール(a)の水酸基当量は通常800~4000、好ましくは1000~3000である。水酸基当量が800未満では膨潤率が不足し易く、4000を越えると水膨潤時の形状保持性および耐圧性が低下し易く、いずれも漏水の原因となり易い。

脂肪族系ジイソシアネート(b)はすべてのNCO基が非芳香族性炭化水素原子に結合しているジイソシアネートであり、たとえば炭素数(NCO基中の炭素を除く)2~12の脂肪族ジイソシアネート、炭素数4~15の脂環式ジイソシアネート、炭素数8~12の芳香脂肪族ジイソシアネートおよびこれらのジイソシアネートの変性物(カーボジイミド基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、ウレア基、ビウレット基および/またはイソシアヌレート基含有

変性物など)が使用できる。炭素数 2~12 の脂肪族ジイソシアネートとしてはエチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、26-ジイソシアネートメチルカプロエート、ビス(2-イソシアネートエチル)フマレート、ビス(2-イソシアネートエチル)カーボネートなど、炭素数 4~15の脂環式ジイソシアネートとしてはイソホロンジイソシアネート(IPPI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート(水添TDI)、ビス(2-イソシアネートエチル)4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシレートなど、炭素数 8~12の芳香脂肪族ジイソシアネートとしてはキシリレンジイソシアネート、ジエチルベンゼンジイソシアネートなどこれらのジイソシアネートの変性物としてはHDIの水変性物などがあげられこれ

得られたウレタンプレポリマー(A)のNCO%は通常14~7%、好ましくは16~6%である。

NCO末端ウレタンプレポリマー(A)と反応させるポリエーテルトリオール(B)としては活性水素3個有する化合物のC₂~, アルキレンオキシド付加物があげられる。上記活性水素3個有する化合物としては低分子3価アルコール(グリセリン、トリメチロールプロパンなど)、および活性水素3個有するアミン類(アルカノールアミンたとえばトリエタノールアミン)があげられる。これらのうち好ましいものは3価アルコールであり、とくに好ましいものはグリセリンである。

炭素数 2~4のアルキレンオキシドとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドおよびこれらの2種以上の併用系があげられる。これらのうち好ましいものはエチレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの併用(ブロックおよび/またはランダム付加、好ましくはランダム付加させる。)である。

ポリエーテルトリオール(B)のオキシエチレン含

らの2種以上の混合物も使用できる。これらのうちで好ましいのはHDI、IPDIおよび水添MDIである。本発明において脂肪族系ジイソシアネートに代えて芳香族系ジイソシアネートを使用した場合には耐塩基性〔塩基(荷性ソーダ、アンモニア、有機アミンなど)性水溶液中での耐加水分解性〕が強く塩基性の水中での使用には耐えない。

ポリエーテルジオール(a)と脂肪族系ジイソシアネート(b)とのNCO末端ウレタンプレポリマー(A)において、(b)と(a)のNCO/OH比は通常1.5~5、好ましくは1.8~3である。

(a)と(b)との反応温度は通常80~130℃好ましくは90~130℃であり、反応時間は通常3~12時間、好ましくは4~8時間である。

反応は必要により溶媒中で行うこともできる。この溶媒としては活性水素をもたない中性溶媒たとえばケトン系溶媒(メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)、エステル系溶媒(酢酸メチル、酢酸エチルなど)およびこれらの2種以上の混合溶媒があげられる。

量はオキシアルキレンの全重量中で、好ましくは40~100%、とくに好ましくは60~85%である。オキシエチレン含量が40%未満では水膨潤性が低下し漏水しやすくなる。なおポリオキシエチレントリオール、ポリオキシプロピレントリオールおよび/またはポリオキシエチレン/オキシプロピレン共重合系トリオールを併用しオキシエチレン含量を上記範囲(40~100%、とくに60~85%)に入るようにしてもよいが共重合系ポリエーテルトリオールを使用する方が好ましい。

ポリエーテルトリオール(B)の平均水酸基当量は通常800~4000、好ましくは1000~3000である。水酸基当量が800未満では膨潤率が低下しやすく、4000を越えると水膨潤時の形状保持性および耐圧性が低下し易く、いずれも漏水の原因となり易い。

本発明において(a)と(b)とのNCO末端ウレタンプレポリマー(A)およびポリエーテルトリオール(B)を反応させるに際し1(b)のNCO基/1(a)と(B)の合計OH基)比は0.7~0.95好ましくは0.71~0.85である。上記比が0.7未満の場合は生成樹脂の粘着性は向上

するものの水中での形状保持性が低下し漏水が生じ易くなる。

また得られるウレタン樹脂の重量中(後述する配合剤は除く)のウレタン結合濃度が $25 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ から $65 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ になるような割合で反応させるのが生成樹脂がすぐれた水膨潤性を示す点から好ましい。またポリエーテルトリオール(Ⅲ)に基づく分岐点濃度(分岐/g)は 5×10^{-5} ~ 20×10^{-5} にするのが好ましい。

反応は触媒の存在下行われる。この触媒としては錫系触媒(ジブチル錫ジラウレート、オクタン酸第1錫など)、鉛系触媒(オクタン酸鉛、ナフテン酸鉛など)、アミン系触媒(14-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7、トリエチルアミン、N-エチルモルホリンなど)などがあげられる。これらのうち好ましいのは錫系触媒および鉛系触媒である。

触媒の量は(Ⅳ)と(Ⅴ)の合計量に対して通常0.001~2%、好ましくは0.01~1%である。

反応、硬化は溶剤の非存在下行つてもよく、作

業性を向上させるため溶剤の存在下行つてもよい。この溶剤としてはウレタンプレポリマー化反応の個所で記載した溶剤と同様のものがあげられる。溶剤を用いる場合の系中の固形分濃度は通常60~100重量%である。溶剤を用いる場合、(Ⅳ)(Ⅴ)および/または触媒にあらかじめ溶剤を加えても(Ⅳ)(Ⅴ)および触媒を混合したものに溶剤を加えてもよい。反応、硬化条件は通常、常温では4~36時間、50℃では2~6時間、また100℃では10分~2時間である。

ウレタン樹脂製造の際には配合剤たとえばファイラー(タルク、ベントナイト、炭酸カルシウム、リトボン、シリカ、マイカなど)、着色剤(顔料たとえばチタン白、ベンガラ、カーボンブラック、クロムグリーンなど)紫外線吸収剤、酸化防止剤、可塑剤(DOP、DBPなど)、たれ防止剤(超微粉末シリカ、アスベストなど)などを加えることもできる。系加量はファイラーの場合はウレタン樹脂に対して通常0~60%、好ましくは0~25%である。また水不溶性吸水性樹脂(特開昭52-149190号、特開

昭51-125468号、特開昭52-25886号、特開昭52-59690号などに記載のもの)を加えることもできる。

(Ⅳ)、(Ⅴ)を触媒の存在下反応、硬化させウレタン樹脂を製造する場合は基体に適用して基体上でウレタン樹脂を製造してもよく、また型などに注いで、またはそのまゝガラス板などに流してウレタン樹脂の成形品を得てもよくまた得られた成形品を塗着剤を用いて基体に貼つてもよい。

上記の基体としては金属(鉄、ブリキ、トタン、アルミなど)、コンクリート、モルタル、木材、スレート、ガラスなどがあげられる。

基体に対して強い接着強度が必要な場合または適用する基体がたとえば金属の場合は適用する前にプライマーを用いてもよい。このプライマーとしてはビスフェノール類のオキシアルキレンエーテルからのNCO過剰ウレタンプレポリマー(特願昭57-110182号および特願昭55-187353号に記載のもの)およびポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートとビスフェノール類のオキシアルキ

レンエーテルからなる組成物(特開昭57-44678号、特開昭57-92015号および特開昭57-92060号に記載のもの)があげられる。好ましくは前者である。その他、通常の湿気硬化型のNCOウレタンプレポリマー[高分子ポリオール必要により低分子ポリオールとポリイソシアネートとのNCO末端プレポリマー(NCO%は通常3~15%のもの)]も使用できる。

(Ⅳ)、(Ⅴ)、触媒などを基体に適用する方法としてはこれらを混合して塗布(スプレー塗り、ハケ塗り、ローラ塗り、ヘラ付け、コーキングガンによる塗り、コテ塗りなど)する方法があげられる。塗布量はとくに限定されないが通常 $100 \text{ g} \sim 20000 \text{ g/m}^2$ である。膜厚は通常 10μ 以上、好ましくは $100 \mu \sim 20 \text{ mm}$ である。

本発明により得られたウレタン樹脂は水および海水中で大きな水膨潤性を有する。その程度は自重の通常5~20倍(500~2000%)である。また硬水中またはナトリウム、カルシウム、鉄などの金属のイオンを含む水中でも膨潤度が低下せず水および海水の場合と同程度である。

またこのウレタン樹脂は粘着性があるため、そのまゝで基体に適用しても粘着し、たとえばコーキング材として基体に適用する場合には接着剤をとくに必要としない。

しかも本発明により得られるウレタン樹脂は基体との接着性がよい、水膨潤時に基体から剝離脱落しない、水膨潤、乾燥の繰り返しによつて水膨潤能力が低下するようなことがないという効果も併せ有する。

本発明により得られるウレタン樹脂は水膨潤性のコーティング材、シーラント、コーキング材、湿式シートなどの用途に使用できる。とくに本発明により得られるウレタン樹脂は海水中、硬水中およびナトリウム、カルシウム、鉄などの金属イオンを含有する水中においても純水の場合にくらべて水膨潤性が低下しないため、海洋工事、河川の締切り工事、ビルや水道管敷設などの根切り工事、貯水池の止水工事などにおける間隙充填用止水材としても極めて有用である。

以下実施例および比較例により本発明をさらに

もの（以下硬化剤①という）を硬化剤として用いた。

表 - 1

	比較例 1	実施例 1	比較例 2
プレポリマー／硬化剤の重量比	100g/155g	100g/105g	100g/67g
(a)のNCO基と(b)の合計OH基比	0.6	0.8	1.1
ウレタン結合濃度	4.28×10^{-4} [mol/g]	5.40×10^{-4} [mol/g]	6.57×10^{-4} [mol/g]
ポリエーテルトリオール基づく分岐点濃度	1.81×10^{-4} [mol/g]	1.52×10^{-4} [mol/g]	1.19×10^{-4} [mol/g]

試験例 1

実施例 1、2 および比較例 1、2 の水膨潤性ウレタン樹脂成形品について、粘着性および水道水、3%食塩水、そして 1% NaOH 水溶液それぞれに浸漬後の膨潤率を測定し、膨潤後の形状保持性を調べさらにこの水膨潤性ウレタン樹脂について止水試験を行い、併せて結果を表 - 2 に示した。

なお試験例中の膨潤率および止水試験は下記の

説明するが本発明はこれに限定されるものではない。

実施例 1 比較例 1、2

下記のプレポリマーおよび硬化剤を使用し、表 - 1 に示したような NCO/OH 比の割合で混合し、ガラス板上に流し、100℃で 1 時間硬化せしめ、厚さ 3mm の水膨潤性ウレタン樹脂成形品を得た。
(プレポリマー)

エチレングリコールに EO と PO の EO/PO 重量比で 80/20 の混合物を付加させて得た平均分子量 4,000 のポリエーテルグリコール（以下ポリエーテルグリコール①という）1000g と IPDI 1388g (NCO/OH 比: 25) を加え、120℃で 8 時間反応させ NCO % が 28% のウレタンプレポリマー（以下ウレタンプレポリマー①という）を得た。

(硬化剤)

グリセリンに EO/PO 重量比 70/30 の EO と PO の混合物を付加させて得た平均分子量 3366 のポリエーテルトリオール（以下ポリエーテルトリオール①という）1000g とオクタン酸鉛 5g を混合した

とおりである。

(膨潤率)

吸水量 (g)
浸漬前の水膨潤性粘着ウレタン樹脂の重量 (g) $\times 100$
(止水試験)

内径 20mm、長さ 50mm の鋼管内部に本発明におけるウレタンプレポリマー①と硬化剤としてのポリエーテルトリオール①を所定の割合で混合したものを厚さ 3mm になるよう 100℃で 1 時間遠心成型せしめ、内面部分コーティングを行つた。この鋼管を水槽底部に取り付け鋼管出口をゴム栓で密閉し水を水槽に満たし 24 時間放置後、鋼管出口のゴム栓をとりはずし漏水の有無を試験した。

表 - 2

		比較例 1	実施例 1	比較例 2
膨潤率	水道水 7 日浸漬	—	940%	350%
	3%食塩水 7 日浸漬	—	930%	330%
	1%NaOH 水 7 日浸漬	—	940%	340%
膨潤後の形状保持		不良	良	良
止水試験		漏水大	漏水無	漏水有
粘着性		良	良	不良

実施例 2, 3

下記のプレポリマー 100g と下記の硬化剤 194g
 (a) の NCO 基 (a) と (b) の合計 OH 基比 = 0.80) で混合し、ガラス板上に流し、100℃で1時間硬化せしめ、厚さ 3 mm の水膨潤性ウレタン樹脂成形品を得た。
 (ウレタン樹脂成形品中のウレタン結合濃度 = 540×10^{-4} mol/g、ポリエーテルトリオールに基づく分岐点濃度 = 165×10^{-4} mol/g のもの)。
 (プレポリマー)

エチレングリコールに EO と PO の表 - 3 に示した EO/PO 重量比の混合物を付加させて得た平均分子量 3000 のポリエーテルグリコール (以下ポリエーテルグリコール②という) 1000g と水添 MDI を 262g (NCO/OH 比 3.0) 加え、120℃で8時間反応させて NCO % が 4.4% のウレタンプレポリマー (以下ウレタンプレポリマー②という) を得た。
 (硬化剤)

トリメチロールプロパンに EO と PO の表 - 3 に示した EO/PO 重量比の混合物を付加させて得た平均分子量 4000 のポリエーテルトリオール (以下ポリ

エーテルトリオール③という) 1000g とオクタン酸鉛 5g を混合したもの (以下硬化剤②という) を硬化剤として用いた。

表 - 3

	実施例 2	実施例 3
ポリエーテルグリコール② 中の EO/PO の重量比	70/30	50/50
ポリエーテルトリオール② 中の EO/PO の重量比	70/30	50/50

試験例 2

実施例 2 および 3 の水膨潤性ウレタン樹脂成形品について、水道水、3% 食塩水および 1% NaOH 水溶液に浸漬後の膨潤率、膨潤後の形状保持性を調べさらにこの水膨潤性ウレタン樹脂について止水試験を行い併せて結果を表 - 4 に示した。

表 - 4

		実施例 2	実施例 3
膨潤率	水道水 7 日浸漬	850%	650%
	3% 食塩水	820%	640%
	1% NaOH 水溶液	840%	650%
膨潤後の形状保持		良	良
止水試験		漏水無	漏水無
粘着性		良	良

実施例 4, 5

下記のプレポリマーおよび硬化剤を用い (a) の NCO 基 (a) と (b) の合計 OH 基比が 0.8 となる割合 (表 - 5 に示した重量比) で混合し、ガラス板上に流し、100℃で1時間硬化せしめ厚さ 3 mm の水膨潤性ウレタン樹脂成形品を得た。
 (プレポリマー)

プロピレングリコールに EO と PO の EO/PO 重量比で 70/30 の混合物を付加させて得た表 - 5 に示した平均分子量のポリエーテルグリコール (以下ポリエーテルグリコール③という) 1000g と表 - 5 に示した量の IPDI (NCO/OH 比 : 2.5 となる割合) を加え、

120℃で8時間反応させ表 - 5 に示した NCO% をもつウレタンプレポリマー (以下ウレタンプレポリマー③という) を得た。

(硬化剤)

グリセリンに EO と PO の EO/PO 重量比で 70/30 の混合物を付加させて得た表 - 5 に示した平均分子量のポリエーテルトリオール (以下ポリエーテルトリオール④という) 1000g とオクタン酸鉛 5g を混合したもの (以下硬化剤③という) を硬化剤として用いた。

表 - 5

		実施例 4	実施例 5
プレポリマー③	ポリエーテルグリコール③の平均分子量	3400	5000
	ポリエーテルグリコール③/1PDIの重量比	1000g/163g	1000g/111g
	プレポリマー③のNCO%	317%	227%
	硬化剤③の平均分子量	5100	7500
硬化剤③	プレポリマー③/硬化剤③の混合比(重量比)	100g/182g	100g/191g
	ウレタン結合濃度	4.47×10^{-4} [mol/g]	3.09×10^{-4} [mol/g]
	ポリエーテルトリオールに基づく分岐点濃度	1.27×10^{-4} [mol/g]	0.88×10^{-4} [mol/g]

試験例 3

実施例 4 および 5 の水膨潤性ウレタン樹脂成形品について、水道水、3%食塩水および1%NaOH水溶液に浸漬後の膨潤率、膨潤後の形状保持性を調べさらにこの水膨潤性ウレタン樹脂について止水試験を行い併せて結果を表-6に示した。

タンプレポリマーを得た。

(硬化剤)

実施例 1 に記載したポリエーテルグリコール① 1000g とオクタン酸鉛 5g を混合したものを硬化剤として用いた。

比較例 4

下記のプレポリマー 100g と下記の硬化剤 784g に (プレポリマーの NCO 基 / 硬化剤の OH 基 = 10) ジブチル錫ジラウレート 0.5g を加えて混合し 25℃ で 10 日間養生硬化させ厚さ 3mm のウレタン樹脂成形品を得た。このウレタン樹脂成形品を 1% NaOH 水溶液に 7 日間浸漬したところ形状保持しなかつた。また得られたウレタン樹脂成形品には粘着性はなかつた。

(プレポリマー)

グリセリンに EO と PO の EO/PO 重量比、50/50 の混合物を付加させて得た平均分子量 3000 のポリエーテルトリオール 200g とプロピレングリコールに EO と PO の EO/PO 重量比 80/20 の混合物を付加させてポリエーテルジオール 800g とトリレンジイ

表 - 6

		実施例 4	実施例 5
膨潤率	水道水 7 日浸漬	770%	1240%
	3% 食塩水 7 日浸漬	750%	1200%
	1% NaOH 水溶液 7 日浸漬	760%	1220%
膨潤後の形状保持		良	良
止水試験		漏水無	漏水無
粘着性		良	良

比較例 3

下記のプレポリマー 100g と下記硬化剤 69g (a) の NCO 基 / (a) と (b) の合計 OH 基比 = 0.80) を混合し、ガラス板に流し、100℃で 1 時間硬化せしめ厚さ 3mm の水膨潤性ウレタン樹脂成形品を得た。この水膨潤性ウレタン樹脂成形品を水道水に浸漬したところ形状保持しなかつた。

(プレポリマー)

グリセリンに EO と PO の EO/PO 重量比で 70/30 の混合物を付加させて得た平均分子量 4,500 のポリエーテルトリオール 1000g と IPDI 185g (NCO/OH 比 2.5) を加え 120℃で 8 時間反応させ NCO% が 35% のウレ

ソシアネート 161g を加え 80℃で 6 時間反応させ NCO% が 30.8% のウレタンプレポリマーを得た。

(硬化剤)

グリセリンに PO を付加させた得た平均分子量 3000 のポリエーテルトリオールを硬化剤として用いた。

特許出願人 三洋化成工業株式会社